

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-164586

(43)Date of publication of application : 16.06.2000

(51)Int.Cl.

H01L 21/308

C09K 13/08

C23F 1/16

(21)Application number : 10-332782

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 24.11.1998

(72)Inventor : KEZUKA TAKEHIKO

SUYAMA MAKOTO

ITANO MITSUSHI

## (54) ETCHANT

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an etchant which is capable of selectively etching a doped oxide film by a method wherein the etchant which contains hydrogen fluoride and has etching properties where ratio of an etching rate of boron silicate glass film or boron phosphorus silicate glass against etching rate of thermal oxide film is equal to a specific value or above is used.

**SOLUTION:** An etching rate boron silicate glass film (BSG)/thermal oxide film (THOX) and/or an etching rate boron phosphorus silicate glass film (BPSG)/THOX are set equal to 10 or above at a temperature of 25° C. The etchant has a dielectric constant of about 61 or below and contains at least an element selected out of a group composed of organic acid and organic solvent with hetero atoms. The etchant is about 0.01 to 50 wt.% in hydrogen fluoride, about 70 wt.% or below in water content, about 1 to 99 wt.% in inorganic acid content, about 30 to 99.9 in organic acid content, and about 30 to 99.9 wt.% in content of organic solvent with hetero atoms. By this setup, doped oxide film is selectively etched.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.11.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-025659

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 16.12.2004

[Date of extinction of right]

**Partial Translation of Japanese Unexamined Patent  
Publication No.2000-164586**

[0012] Examples of organic solvents containing heteroatoms include methanol, ethanol, isopropanol (IPA), 1-propanol, 1-butanol, 2-butanol, t-butanol, 2-methyl-1-propanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 4-heptanol, 1-octanol, 1-nonylalcohol, 1-decanol, 1-dodecanol and like alcohols;  
ethylene glycol, 1,2-propanediol, propylene glycol, 2,3-butanediol, glycerol and like polyols, acetone, acetylacetone, methyl ethyl ketone and like ketones;  
acetonitrile, propionitrile, butyronitrile, isobutyronitrile, benzonitrile and like nitriles;  
formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde and like aldehydes;  
ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether and like alkylene glycol monoalkyl ethers;  
tetrahydrofuran, dioxane and like ethers, trifluoroethanol, pentafluoropropanol, 2,2,3,3-tetrafluoropropanol and like fluorinated alcohols, sulfolane, nitromethane; etc.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-164586

(P 2 0 0 0 - 1 6 4 5 8 6 A)

(43) 公開日 平成12年6月16日 (2000. 6. 16)

|                            |      |             |            |
|----------------------------|------|-------------|------------|
| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I         | テマコード (参考) |
| H01L 21/308                |      | H01L 21/308 | E 4K057    |
| C09K 13/08                 |      | C09K 13/08  | 5F043      |
| C23F 1/16                  |      | C23F 1/16   |            |

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願平10-332782

(22) 出願日 平成10年11月24日 (1998. 11. 24)

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72) 発明者 毛塚 健彦

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者 陶山 誠

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外10名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エッチング液

(57) 【要約】

【課題】 不純物をドーブした酸化膜を選択的にエッチングする。

【解決手段】 フッ化水素 (HF) を含み、ボロンガラス膜 (BSG) もしくはボロンリンガラス膜 (BPSG) のエッチングレート/熱酸化膜 (THOX) のエッチングレートが25℃で10以上であるエッチング液。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】フッ化水素(HF)を含み、ボロンガラス膜(BSG)もしくはボロンリンガラス膜(BPSG)のエッチングレート/熱酸化膜(THOX)のエッチングレートが25℃で10以上であるエッチング液。

【請求項2】エッチング液の溶媒の比誘電率が61以下である請求項1記載のエッチング液。

【請求項3】有機酸及びヘテロ原子を有する有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む請求項1に記載のエッチング液。

【請求項4】水及び有機酸及びヘテロ原子を有する有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種を含み、水の濃度が70重量%以下である請求項1に記載のエッチング液。

【請求項5】HF：イソプロピルアルコール：水の重量比が0.1～50重量%：30～99重量%：0～70重量%である請求項1に記載のエッチング液。

【請求項6】HF：酢酸：水の重量比が0.1～50重量%：30～99.9重量%：0～70重量%である請求項1に記載のエッチング液。

【請求項7】HF：テトラヒドロフラン：水の重量比が0.1～50重量%：30～99.9重量%：0～70重量%である請求項1に記載のエッチング液。

【請求項8】HF：アセトン：水の重量比が0.1～50重量%：30～99.9重量%：0～70重量%である請求項1に記載のエッチング液。

【請求項9】HF：メタノール：水の重量比が0.1～50重量%：30～99.9重量%：0～70重量%である請求項1に記載のエッチング液。

【請求項10】HF：エタノール：水の重量比が0.1～50重量%：30～99.9重量%：0～70重量%である請求項1に記載のエッチング液。

【請求項11】無機酸を含む請求項1に記載のエッチング液。

【請求項12】無機酸の25℃でのpKa値が2以下である請求項11に記載のエッチング液。

【請求項13】HF：HCl：水の重量比が0.01～50重量%：1～36重量%：0～99重量%である請求項12に記載のエッチング液。

【請求項14】HF：HNO<sub>3</sub>：水の重量比が0.01～50重量%：1～70重量%：0～99重量%である請求項12に記載のエッチング液。

【請求項15】請求項1～14のいずれかに記載のエッチング液を用いて被エッチング物をエッチング処理するエッチング処理物の製造方法。

【請求項16】請求項15の方法により得ることができるエッチング処理物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エッチング液、エ

ッチング処理物の製造方法及び該方法により得ることができるエッチング処理物に関し、より詳しくは、ドーブ酸化膜、特にBSG又はBPSGを非ドーブ酸化膜、特にTHOXに対して選択的にエッチングするエッチング液、エッチング処理物の製造方法及び該方法により得ることができるエッチング処理物に関する。

## 【0002】

【従来の技術及びその課題】従来、シリコンウェハなどのエッチング剤は、HF(50重量%)とNH<sub>4</sub>F(40重量%)を所望のエッチングレートになるように適当な割合で混合したバッファードフッ酸が用いられていた。

【0003】しかしながら、バッファードフッ酸は、BSG、BPSG、リンガラス膜(PSG)、砒素ガラス膜(AsSG)などのドーブ酸化膜及びTEOS(テトラエトキシシランガスをを用いたCVD法による酸化膜)等のUSG、THOXなどの非ドーブ酸化膜をともにエッチングするため、ドーブ酸化膜を選択的にエッチングすることはできなかった。

【0004】本発明は、TEOS、THOXに対し不純物をドーブした酸化膜を選択的にエッチングするエッチング液及びエッチング方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下の項1～項16に関する。

項1. フッ化水素(HF)を含み、ボロンガラス膜(BSG)もしくはボロンリンガラス膜(BPSG)のエッチングレート/熱酸化膜(THOX)のエッチングレートが25℃で10以上であるエッチング液。

項2. エッチング液の溶媒の比誘電率が61以下である項1記載のエッチング液。

項3. 有機酸及びヘテロ原子を有する有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む項1に記載のエッチング液。

項4. 水及び有機酸及びヘテロ原子を有する有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種を含み、水の濃度が70重量%以下である項1に記載のエッチング液。

項5. HF：イソプロピルアルコール：水の重量比が0.1～50重量%：30～99重量%：0～70重量%である項1に記載のエッチング液。

項6. HF：酢酸：水の重量比が0.1～50重量%：30～99.9重量%：0～70重量%である項1に記載のエッチング液。

項7. HF：テトラヒドロフラン：水の重量比が0.1～50重量%：30～99.9重量%：0～70重量%である項1に記載のエッチング液。

項8. HF：アセトン：水の重量比が0.1～50重量%：30～99.9重量%：0～70重量%である項1に記載のエッチング液。

項9. HF:メタノール:水の重量比が0.1~50重量%:30~99.9重量%:0~70重量%である項1に記載のエッチング液。

項10. HF:エタノール:水の重量比が0.1~50重量%:30~99.9重量%:0~70重量%である項1に記載のエッチング液。

項11. 無機酸を含む項1に記載のエッチング液。

項12. 無機酸の25℃でのpKa値が2以下である項11に記載のエッチング液。

項13. HF:HCl:水の重量比が0.01~50重量%:1~36重量%:0~99重量%である項12に記載のエッチング液。

項14. HF:HNO<sub>3</sub>:水の重量比が0.01~50重量%:1~70重量%:0~99重量%である項12に記載のエッチング液。

項15. 項1~14のいずれかに記載のエッチング液を用いて被エッチング物をエッチング処理するエッチング処理物の製造方法。

項16. 項15の方法により得ることができるエッチング処理物。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明のエッチング液は、BSG/THOXのエッチングレートもしくはBPSG/THOXのエッチングレートのいずれか一方あるいは両方が、25℃で10以上、好ましくは20以上、より好ましくは50以上、特に100以上である。

【0007】なお、THOXに代えてTEOSとの比は、BSG/TEOSのエッチングレートもしくはBPSG/TEOSのエッチングレートのいずれか一方あるいは両方が、25℃で5以上、好ましくは10以上、より好ましくは50以上、特に100以上である。

【0008】本発明のエッチング液のエッチングレートは、本発明のエッチング液を用いて各膜(BSG;BPSG;THOX;TEOS等のUSGなど)をエッチングし、エッチング前後での膜厚の差をエッチング時間で割って、計算により求めることができる。

【0009】本明細書におけるエッチング液の比誘電率は、61以下、好ましくは50以下、より好ましくは30以下である。エッチング液の比誘電率は、HF及び無機酸以外のエッチング液の各成分の比誘電率を相加平均で表した値である。

【0010】無機酸としては、好ましくは25℃でのpKa値が2以下の無機酸が挙げられ、例えば塩酸(pKa=-8)、硝酸(pKa=-1.8)、臭化水素酸(pKa=-9)、ヨウ化水素酸(pKa=-10)、過塩素酸(pKaが測定できないほどの強酸)が例示される。

【0011】有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カブロン酸、カプリル酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、モノフル

オロ酢酸、ジフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸、 $\alpha$ -クロロ酪酸、 $\beta$ -クロロ酪酸、 $\gamma$ -クロロ酪酸、乳酸、グリコール酸、ピルビン酸、グリオキサル酸、アクリル酸等のモノカルボン酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸等のスルホン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、酒石酸、クエン酸等のポリカルボン酸が挙げられる。

【0012】ヘテロ原子を有する有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール(IPA)、1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、*t*-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、4-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノニルアルコール、1-デカノール、1-ドデカノールなどのアルコール類;エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、プロピレングリコール、2,3-ブタンジオール、グリセリンなどのポリオール類、アセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類;アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類;ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどのアルデヒド類;エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのアルキレングリコールモノアルキルエーテル;テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、トリフルオロエタノール、ペンタフルオロプロパノール、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール等のフッ素アルコール、スルホラン、ニトロメタン等が挙げられる。

【0013】HFの含有量は、0.01~50重量%程度、好ましくは1~5重量%程度である。

【0014】水の含有量は、70重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは0~5重量%程度である。

【0015】無機酸の含有量は、1~99重量%程度、好ましくは30~70重量%程度である。

【0016】有機酸の含有量は、30~99.9重量%程度、好ましくは70~99.9重量%程度である。

【0017】ヘテロ原子を有する有機溶媒の含有量は、30~99.9重量%程度、好ましくは70~99.9重量%程度である。

【0018】無機酸、有機酸及びヘテロ原子を有する有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の含有量は、30~99.9重量%程度、好ましくは70~99.9重量%程度である。

【0019】無機酸の25℃におけるpKaは、約2以下、好ましくは約-5以下程度である。

【0020】有機酸及びヘテロ原子を有する有機溶媒の誘電率は、好ましくは約40以下、より好ましくは約10以下である。

【0021】HFとしては、希フッ酸(50重量%水溶

液)を通常用いるが、水を含まない場合には、100% HFを用いることもできる。同様にHCl、HBr、HIの場合には、これらのガスをエッチング液に吹き込むことにより無水のエッチング液を得ることができる。

【0022】本発明の好ましいエッチング液及びその配合比を以下に示す。

・HF:IPA:水=1~10重量%:70~99重量%:0~30重量%

・HF:酢酸:水=0.5~5重量%:70~99.5重量%:0~30重量%

・HF:HCl:水=0.01~5重量%:1~36重量%:50~99重量%

・HF:硝酸:水=0.01~5重量%:1~70重量%:20~99重量%

・HF:メタノール:水=1~10重量%:70~99重量%:0~30重量%

・HF:THF:水=1~10重量%:70~99重量%:0~30重量%

・HF:エタノール:水=1~10重量%:70~99重量%:0~30重量%

・HF:エタノール:水=1~10重量%:70~99重量%:0~30重量%

本発明のエッチング液は、B、Pなどをドーブした酸化膜(BSG、BPSG等)及びTHOXやTEOS等の非ドーブ酸化膜を有する被エッチング物でドーブ酸化膜を選択的にエッチングするのに好適に使用できる。

【0023】本発明のエッチング方法において、エッチング液の温度は15~40℃程度である。

【0024】被エッチング物としては、シリコン単結晶ウェハ、ガリウム-砒素ウェハなどのウェハが挙げられ、特にドーブ酸化膜(BSG、BPSGなど)と非ドーブ酸化膜(THOX、TEOS等のUSG)を有する被エッチング物が好ましい。

【0025】本発明のエッチング液のエッチングレートはBSGに対して通常10~2000nm/min程度、好ましくは40~500nm/min程度である。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、THOX、TEOS等

のUSGに対しBSG、BPSGなどの不純物をドーブした膜を選択的にエッチングできるエッチング液、該エッチング液を用いたエッチング処理物の製造方法及びエッチング処理物を提供できる。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例を用いてより詳細に説明する。

実施例1~2及び比較例1~4(無機酸)

HF、水及びヘテロ原子を含む有機溶媒(イソプロピルアルコール(IPA)、THF、アセトン、メタノール、エタノール)、有機酸(酢酸)、無機酸(HCl、HNO<sub>3</sub>)を表1で表される割合で含んだエッチング液を調合し、シリコン基板上に熱酸化膜(THOX)、テトラエトキシシランガスをを用いたCVD法によるUSG(TEOS)、ボロンガラス膜(BSG)、ボロンリンガラス膜(BPSG)を形成した試験基板に対するエッチングレート及び選択比を求めた。

【0028】さらに、比較例として従来のHF-H<sub>2</sub>Oのエッチング液及びHF-NH<sub>4</sub>F-H<sub>2</sub>Oのエッチング液を用い、同様にエッチングレート及び選択比を求めた。

【0029】エッチングレートは、Rudolf Research社Auto EL-IIIエリブリーメータを用いてエッチング前後の膜厚を測定することで行った。

【0030】エッチング液のエッチングレートは、各エッチング液を25℃で各膜をエッチングし、エッチング前後での膜厚の差をエッチング時間で割って計算したものである。

【0031】各組成での結果を、表1~表8に示す。

【0032】なお、比誘電率は、溶媒(ヘテロ原子を含む有機溶媒または有機酸)+水の誘電率として25℃における溶媒の比誘電率と水の比誘電率の、その組成での平均値を計算値として示す。

比誘電率の平均値= $\frac{(78.3 \times (\text{水の重量}\%) + (\text{溶媒の25℃での比誘電率}) \times (\text{溶媒の重量}\%))}{[(\text{水の重量}\%) + (\text{溶媒の重量}\%)]}$

【0033】

【表1】

HF-H<sub>2</sub>O-インジプロピルアルコール(IPA)のエッチャント

|      | 溶液名 | 溶液の比<br>濃電率 | HF濃度<br>(%) | 水濃度<br>(%) | 有機(IPA)<br>濃度<br>(%) | 有機(IPA)<br>+水の比濃<br>電率<br>(計算値) | THOX<br>エッチングレ<br>ート<br>(A/分) | TEOS<br>エッチングレ<br>ート<br>(A/分) | ESG<br>エッチングレ<br>ート<br>(A/分) | BPSG<br>エッチングレ<br>ート<br>(A/分) | ESG/T<br>HOX濃<br>度比 | BPSG/TH<br>OX<br>濃度比 | ESG/T<br>EOS<br>濃度比 | BPSG/TE<br>OS<br>濃度比 |
|------|-----|-------------|-------------|------------|----------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| 実施例1 | IPA | 19.9        | 5           | 5          | 90                   | 23.0                            | 12                            | 11                            | 370                          | 330                           | 31                  | 28                   | 34                  | 30                   |
| 実施例2 | IPA | 19.9        | 5           | 25         | 70                   | 35.3                            | 55                            | 76                            | 920                          | 1160                          | 17                  | 21                   | 12                  | 15                   |
| 実施例3 | IPA | 19.9        | 5           | 45         | 50                   | 47.6                            | 97                            | 140                           | 1190                         | 1650                          | 12                  | 17                   | 8.5                 | 12                   |
| 実施例4 | IPA | 19.9        | 5           | 65         | 30                   | 58.9                            | 140                           | 200                           | 1460                         | 1950                          | 10                  | 14                   | 7.3                 | 9.8                  |
| 実施例5 | IPA | 19.9        | 3           | 3          | 94                   | 21.7                            | 2                             | 3                             | 120                          | -                             | 60                  | -                    | 40                  | -                    |
| 実施例6 | IPA | 19.9        | 10          | 10         | 80                   | 26.4                            | 59                            | 82                            | 2200                         | -                             | 37                  | -                    | 27                  | -                    |
| 実施例7 | IPA | 19.9        | 15          | 15         | 70                   | 30.2                            | 350                           | 230                           | 6500                         | -                             | 23                  | -                    | 19                  | -                    |
| 実施例8 | IPA | 19.9        | 20          | 20         | 60                   | 34.5                            | 820                           | 1200                          | 12000                        | -                             | 15                  | -                    | 10                  | -                    |
| 比較例1 | (水) | (78.3)      | 1           | 99         | 0                    | -                               | 58                            | 93                            | 380                          | -                             | 6.5                 | -                    | 4.1                 | -                    |
| 比較例2 | (水) | (78.3)      | 2           | 98         | 0                    | -                               | 120                           | 190                           | 750                          | -                             | 6.3                 | -                    | 3.9                 | -                    |
| 比較例3 | (水) | (78.3)      | 5           | 95         | 0                    | -                               | 300                           | 490                           | 1980                         | -                             | 6.6                 | -                    | 4.0                 | -                    |

【表 2】

HF-H<sub>2</sub>O-酢酸のエッチャント

| 溶液名   | 酢酸の比<br>濃度 | HF濃度<br>(%) | 水濃度<br>(%) | 酢酸(酢<br>酸)濃度<br>(%) | 酢酸(酢酸)<br>+水の比率<br>電率<br>(計算値) | THOX<br>エッチングレ<br>ート<br>( $\text{\AA}/\text{分}$ ) | TEOS<br>エッチングレ<br>ート<br>( $\text{\AA}/\text{分}$ ) | BSG<br>エッチングレ<br>ート<br>( $\text{\AA}/\text{分}$ ) | BPSG<br>エッチングレ<br>ート<br>( $\text{\AA}/\text{分}$ ) | BSG/T<br>HOX選<br>択比 | BPSG/TH<br>OX<br>選択比 | BSG/T<br>EOS<br>選択比 | BPSG/TE<br>OS<br>選択比 |
|-------|------------|-------------|------------|---------------------|--------------------------------|---|---|--|---|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| 実施例9  | 酢酸         | 1           | 1          | 98                  | 6.88                           | 10  | 14  | 530  | 750   | 53                  | 75                   | 38                  | 54                   |
| 実施例10 | 酢酸         | 1.25        | 1.25       | 97.5                | 7.08                           | 12  | 18  | 1200   | 940   | 100                 | 78                   | 67                  | 52                   |
| 実施例11 | 酢酸         | 1.5         | 1.5        | 97                  | 7.25                           | 17  | 22  | 1600   | 1300  | 94                  | 76                   | 73                  | 59                   |
| 実施例12 | 酢酸         | 2           | 2          | 96                  | 7.62                           | 25  | 33  | 2600   | -   | 100                 | -                    | 79                  | -                    |
| 実施例13 | 酢酸         | 2.5         | 2.5        | 95                  | 8                              | 32  | 45  | 3600   | -   | 110                 | -                    | 80                  | -                    |
| 実施例14 | 酢酸         | 3           | 3          | 94                  | 8.38                           | 40  | 55  | 4600   | -   | 120                 | -                    | 84                  | -                    |
| 実施例15 | 酢酸         | 5           | 5          | 90                  | 9.95                           | 97  | 140   | 8900   | -   | 92                  | -                    | 64                  | -                    |
| 実施例16 | 酢酸         | 1.25        | 5          | 93.75               | 9.80                           | 18  | 23  | 1600   | -   | 89                  | -                    | 70                  | -                    |
| 実施例17 | 酢酸         | 1.25        | 10         | 88.75               | 13.5                           | 20  | 32  | 1300   | -   | 65                  | -                    | 41                  | -                    |
| 実施例18 | 酢酸         | 1.25        | 20         | 78.75               | 20.8                           | 32  | 46  | 970  | -   | 30                  | -                    | 21                  | -                    |
| 実施例19 | 酢酸         | 1.25        | 30         | 68.75               | 28.1                           | 39  | 53  | 830  | -   | 21                  | -                    | 14                  | -                    |
| 実施例20 | 酢酸         | 1.25        | 40         | 58.75               | 35.4                           | 40  | 65  | 670  | -   | 17                  | -                    | 10                  | -                    |
| 実施例21 | 酢酸         | 1.25        | 50         | 48.75               | 43.7                           | 43  | 72  | 590  | -   | 14                  | -                    | 8.2                 | -                    |

【0035】

【表3】



11

HF-H<sub>2</sub>O-アセトニトリロブタン(THF)のエッチャント

| 溶液名   | 溶液の比<br>割合 | HF濃度<br>(%) | 水濃度<br>(%) | 溶液(T<br>HF)濃<br>度<br>(%) | 溶液(THF)<br>+水の比<br>割合<br>(計算値) | THOX<br>エッチングレ<br>ート<br>(A/分) | TEOS<br>エッチングレ<br>ート<br>(A/分) | BSG<br>エッチングレ<br>ート<br>(A/分) | BPSG<br>エッチングレ<br>ート<br>(A/分) | BSG/T<br>HOX濃<br>度比 | BPSG/TH<br>OX<br>濃度比 | BSG/T<br>EOS<br>濃度比 | BPSG/TE<br>OS<br>濃度比 |
|-------|------------|-------------|------------|--------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| 実施例22 | THF        | 7.6         | 5          | 90                       | 11.3                           | 3                             | 4                             | 510                          | 330                           | 170                 | 110                  | 130                 | 83                   |
| 実施例23 | THF        | 7.6         | 5          | 70                       | 26.2                           | 31                            | 42                            | 690                          | 830                           | 22                  | 27                   | 16                  | 20                   |
| 実施例24 | THF        | 7.6         | 5          | 50                       | 41.1                           | 64                            | 85                            | 890                          | 1200                          | 14                  | 19                   | 10                  | 14                   |
| 実施例25 | THF        | 7.6         | 5          | 30                       | 60.0                           | 110                           | 150                           | 1200                         | 1800                          | 11                  | 15                   | 8                   | 11                   |

12

HF-H<sub>2</sub>O-アセトンのエッチャント

| 溶液名   | 溶液の<br>比割合 | HF濃度<br>(%) | 水濃度<br>(%) | 溶液(ア<br>セトン)濃<br>度<br>(%) | 溶液(アセ<br>トン)+水の<br>比割合<br>(計算値) | THOX<br>エッチングレ<br>ート<br>(A/分) | TEOS<br>エッチングレ<br>ート<br>(A/分) | BSG<br>エッチングレ<br>ート<br>(A/分) | BPSG<br>エッチングレ<br>ート<br>(A/分) | BSG/T<br>HOX濃<br>度比 | BPSG/TH<br>OX<br>濃度比 | BSG/T<br>EOS<br>濃度比 | BPSG/TE<br>OS<br>濃度比 |
|-------|------------|-------------|------------|---------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| 実施例26 | アセトン       | 20.7        | 5          | 90                        | 23.7                            | 3                             | 4                             | 410                          | 250                           | 140                 | 83                   | 100                 | 63                   |
| 実施例27 | アセトン       | 20.7        | 5          | 70                        | 35.9                            | 24                            | 29                            | 440                          | 520                           | 18                  | 22                   | 15                  | 18                   |
| 実施例28 | アセトン       | 20.7        | 5          | 50                        | 48.0                            | 49                            | 67                            | 620                          | 760                           | 13                  | 16                   | 9.3                 | 11                   |
| 実施例29 | アセトン       | 20.7        | 5          | 30                        | 60.1                            | 96                            | 140                           | 960                          | 1300                          | 10                  | 14                   | 6.9                 | 9.3                  |

【0036】

【表4】

【0037】

【表5】

13

HF-H<sub>2</sub>O-メタノールのエッチャント

| 溶液名   | 溶媒の比<br>質量比 | HF濃度<br>(%) | 水濃度<br>(%) | 溶媒(メ<br>タノール)濃<br>度<br>(%) | 溶媒(メタ<br>ノール)+水の比<br>質量比<br>(計算値) | THOX<br>エッチングレ<br>ート<br>( $\mu\text{m}/\text{分}$ ) | TEOS<br>エッチングレ<br>ート<br>( $\mu\text{m}/\text{分}$ ) | BSG<br>エッチングレ<br>ート<br>( $\mu\text{m}/\text{分}$ ) | BPSG<br>エッチングレ<br>ート<br>( $\mu\text{m}/\text{分}$ ) | BSG/T<br>H <sub>2</sub> O濃<br>度比 | BPSG/TH<br>OX<br>濃度比 | BSG/T<br>EOS<br>濃度比 | BPSG/TE<br>OS<br>濃度比 |
|-------|-------------|-------------|------------|----------------------------|-----------------------------------|--|--|---|--|----------------------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| 実施例30 | メタノール       | 32.6        | 3          | 94                         | 94.0                              | 0.5  | 7  | 44  | 73   | 88                               | 150                  | 6.3                 | 10                   |
| 実施例31 | メタノール       | 32.6        | 5          | 90                         | 95.0                              | 3  | 9  | 170   | 230  | 57                               | 77                   | 19                  | 25                   |
| 実施例32 | メタノール       | 32.6        | 10         | 80                         | 98.9                              | 22   | 43   | 730   | 410  | 33                               | 19                   | 17                  | 9.5                  |

【0038】  
【表6】

14

HF-H<sub>2</sub>O-エタノールのエッチャント

| 溶液名   | 溶媒の比<br>質量比 | HF濃度<br>(%) | 水濃度<br>(%) | 溶媒(エタ<br>ノール)濃<br>度<br>(%) | 溶媒(エタ<br>ノール)+水の比<br>質量比<br>(計算値) | THOX<br>エッチングレ<br>ート<br>( $\mu\text{m}/\text{分}$ ) | TEOS<br>エッチングレ<br>ート<br>( $\mu\text{m}/\text{分}$ ) | BSG<br>エッチングレ<br>ート<br>( $\mu\text{m}/\text{分}$ ) | BPSG<br>エッチングレ<br>ート<br>( $\mu\text{m}/\text{分}$ ) | BSG/T<br>H <sub>2</sub> O濃<br>度比 | BPSG/TH<br>OX<br>濃度比 | BSG/T<br>EOS<br>濃度比 | BPSG/TE<br>OS<br>濃度比 |
|-------|-------------|-------------|------------|----------------------------|-----------------------------------|--|--|---|--|----------------------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| 実施例33 | エタノール       | 24.6        | 5          | 90                         | 27.4                              | 7  | 9  | 250   | 210  | 36                               | 30                   | 28                  | 23                   |

【0039】  
【表7】

HF-NH4F-H2Oのエッチャント(比較例)

|       | 溶液名 | 溶液の比<br>濃度 | HF濃度<br>(%) | NH4F濃<br>度(%) | 濃度<br>(水)濃<br>度(%) | THOX<br>エッチングレ<br>ート<br>(A/分) | TEOS<br>エッチングレ<br>ート<br>(A/分) | BSG<br>エッチングレ<br>ート<br>(A/分) | BPSG<br>エッチングレ<br>ート<br>(A/分) | BSG/T<br>HOX濃<br>度比 | BPSG/TH<br>OX<br>濃度比 | BSG/T<br>EOS<br>濃度比 | BPSG/TE<br>OS<br>濃度比 |
|-------|-----|------------|-------------|---------------|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| 比較例4  | (水) | (78.3)     | 1           | 39.1          | 59.9               | 170                           | 230                           | 110                          | -                             | 0.6                 | -                    | 0.5                 | -                    |
| 比較例5  | (水) | (78.3)     | 2           | 2             | 96                 | 280                           | 480                           | 620                          | -                             | 2.2                 | -                    | 1.3                 | -                    |
| 比較例6  | (水) | (78.3)     | 2           | 5             | 93                 | 320                           | 640                           | 440                          | -                             | 1.4                 | -                    | 0.7                 | -                    |
| 比較例7  | (水) | (78.3)     | 2           | 10            | 88                 | 400                           | 700                           | 360                          | -                             | 0.9                 | -                    | 0.6                 | -                    |
| 比較例8  | (水) | (78.3)     | 2           | 20            | 78                 | 420                           | 720                           | 270                          | -                             | 0.6                 | -                    | 0.4                 | -                    |
| 比較例9  | (水) | (78.3)     | 2           | 30            | 68                 | 390                           | 510                           | 230                          | -                             | 0.6                 | -                    | 0.4                 | -                    |
| 比較例10 | (水) | (78.3)     | 2           | 38.7          | 59.3               | 300                           | 450                           | 200                          | -                             | 0.7                 | -                    | 0.4                 | -                    |

【0040】

【表8】

HF-H<sub>2</sub>O-酸添加のエッチャント

| 添加酸<br>名 | 酸の<br>pKa      | HF濃度<br>(%) | 水濃度<br>(%) | 酸添加<br>濃度<br>(%) | THOX<br>エッチングレ<br>ート<br>( $\text{\AA}/\text{分}$ ) | TEOS<br>エッチングレ<br>ート<br>( $\text{\AA}/\text{分}$ ) | BSG<br>エッチングレ<br>ート<br>( $\text{\AA}/\text{分}$ ) | EPSC<br>エッチングレ<br>ート<br>( $\text{\AA}/\text{分}$ ) | BSG/T<br>HOX濃<br>度比 | EPSC/TH<br>OX<br>濃度比 | BSG/T<br>EOS<br>濃度比 | EPSC/TE<br>OS<br>濃度比 |
|----------|----------------|-------------|------------|------------------|---|---|--|---|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| 実施例34    | -8             | 0.1         | 64         | 35.9             | 17  | 32  | 440  | -   | 26                  | -                    | 14                  | -                    |
| 実施例35    | -8             | 0.25        | 63.9       | 35.8             | 53  | 89  | 1200   | -   | 23                  | -                    | 13                  | -                    |
| 実施例36    | -8             | 0.5         | 63.9       | 35.6             | 120   | 200   | 2600   | -   | 21                  | -                    | 13                  | -                    |
| 実施例37    | -8             | 0.75        | 63.8       | 35.5             | 180   | 300   | 4300   | -   | 24                  | -                    | 14                  | -                    |
| 実施例38    | -8             | 1           | 63.7       | 35.3             | 240   | 380   | 4500   | -   | 19                  | -                    | 12                  | -                    |
| 実施例39    | -1.8           | 1           | 80.4       | 68.6             | 240   | 340   | 5300   | -   | 22                  | -                    | 16                  | -                    |
| 比較例11    | 2.15<br>(pKa1) | 1           | 15.7       | 83.3             | 120   | 170   | 850  | -   | 8.7                 | -                    | 5.9                 | -                    |
|          | 7.20<br>(pKa2) |             |            |                  |   |   |  |   | 7.1                 | -                    | 5                   | -                    |
|          | 12.4<br>(pKa3) |             |            |                  |   |   |  |   |                     |                      |                     |                      |

フロントページの続き

(72)発明者 板野 充司  
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内

Fターム(参考) 4K057 WA13 WB06 WB11 WE01 WE02  
WE07 WE11  
5F043 AA31 AA37 BB22 DD30 GG10